



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  
C21B 3/04, 11/00, C22B 7/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/24696

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum: 15. August 1996 (15.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT96/00019

(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Februar 1996 (07.02.96)

(30) Prioritätsdaten:  
A 218/95 7. Februar 1995 (07.02.95) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):  
"HOLDERBANK" FINANCIERE GLARUS AG [CH/CH];  
Hauptstrasse 44, CH-8750 Glarus (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EDLINGER, Alfred  
[AT/CH]; Chilemattweg 31, CH-5400 Baden (CH).

(74) Anwalt: HAFFNER, Thomas, M.; Schottengasse 3a, A-1014  
Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CN, GE, JP, KR, LT, LV,  
MX, NZ, SI, TR, US, VN, europäisches Patent (AT, BE,  
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING PIG IRON OR STEEL AND CEMENT CLINKER FROM SLAGS

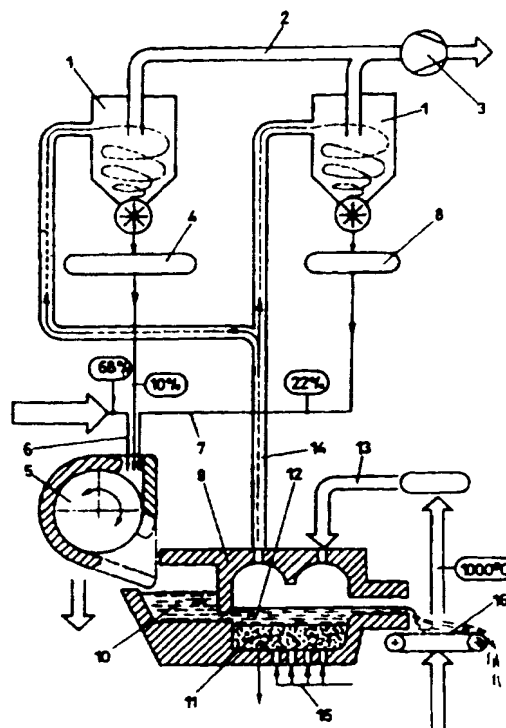
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ROHEISEN ODER STAHL UND ZEMENTKLINKER AUS  
SCHLACKEN

#### (57) Abstract

To produce pig iron or steel and cement clinker from slags, it is proposed that liquid slags containing iron oxide, e.g. slags from steelworks, should be converted with iron oxide carriers (such as ore, scales or similar materials) and lime to produce a ferrite-containing slag which is then introduced into a reduction reactor (such as an iron bath reactor) for reduction. The sintered phase is subsequently removed in the form of clinker.

#### (57) Zusammenfassung

Zur Herstellung von Roheisen oder Stahl und Zementklinker aus Schlacken wird vorgeschlagen, eisenoxidhaltige flüssige Schlacken, wie z.B. Stahlwerksschlacke mit Eisenoxidträgern wie z.B. Erzen, Zunder od.dgl. und Kalk zu einer Ferrite enthaltenden Schlacke umzusetzen und die gebildete Ferritschlacke in einem Reduktionsreaktor, wie z.B. einem Eisenbadreaktor zu reduzieren, worauf die Sinterphase als Klinker ausgebracht wird.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von Roheisen oder Stahl und Zement-  
klinker aus Schlacken

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von  
5 Roheisen oder Stahl und Zementklinker aus Schlacken.

Es ist bereits bekannt, vorreduzierte und zumindest teilweise vorgewärmte Chargen gemeinsam mit Kohle in einer Wirbelschicht einzublasen, wobei unter Reduktion der Charge Kohle in einer  
10 Wirbelschicht vergast wird und Roheisen sowie Schlacke flüssig abgezogen werden. Diese bekannten Einschmelzvergasungsreaktionen sind in der Regel auf das gewünschte Roheisenausbringen hinopti-  
miert. Um gleichzeitig neben Roheisen auch Zementklinker her-  
stellen zu können, wurde dem Einschmelzvergaser bei einem ältere-  
15 ren Vorschlag bereits Erz und ein Kalksatz gemeinsam aufgegeben, wobei durch den Kalksatz die gewünschte Zementklinkerzusammensetzung eingestellt werden konnte. Durch entsprechende Einstellung der Schlackenbasizität kann aus einer Reihe von Schlacken ein geeignetes Ausgangsmaterial mit hydraulischen Eigenschaften  
20 synthetisiert werden, welches entweder unmittelbar als sogenannter Hüttenzement oder aber als Zuschlagsstoff bei der Zementabstimmung bzw. Herstellung zum Einsatz gelangen kann. Stark basische Schlacken, wie beispielsweise LD-Schlacken, sind aber aufgrund ihres hohen Eisenoxidgehaltes in der Regel nicht unmittelbar  
25 für eine Weiterverwendung bei der Zementherstellung geeignet. Mit Rücksicht auf zunehmende Belastung derartiger Stahlschlacken und insbesondere LD-Schlacken mit Schwermetallen wird auch die Entsorgung derartiger Schlacken immer problematischer. Vor allen Dingen die relativ hohen Mengen an Stahlwerksschlacken  
30 können gegenwärtig nicht mehr wirtschaftlich genutzt werden, und mit Rücksicht auf den steigenden Schwermetallgehalt ist zu befürchten, daß auch die Verhaldung mit immer größeren Problemen behaftet sein wird.

35 Bei der Herstellung von hydraulischen Bindemitteln erfahren Bindemittelzusatzstoffe, welche Abbindezeit, Zeitfestigkeit und andere für Bindemittel wesentliche Parameter beeinflussen, eine

immer größere Bedeutung. Derartige Zusatzstoffe können im Zusammenhang mit konventionellen hydraulischen Bindemitteln, wie beispielsweise Hüttenzementen oder Portlandzementen, zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften verwendet werden.

5

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, bei welchem eine Reihe von Schlacken und insbesondere von problematischen Schlacken in besonders einfacher Weise in wertvolle hydraulische Bindemittel und Bindemittelzusatzstoffe bei gleichzeitiger Herstellung von Roheisen oder Stahl umgewandelt werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß eisenoxidhaltige flüssige Schlacken, wie z.B. Stahlwerksschlacke mit Eisenoxidträgern, wie z.B. Eisenerzen, basischen Schwacherzen, Walzwerkszunder oder Hüttenstäuben und Kalk vermischt und die gebildete Ferritschlacke in einem Reduktionsreaktor unter Ausbildung eines Eisenbades und einer Sinterphase unter Verbrennung von Kohlenstoff reduziert wird, worauf die Sinterphase als Klinker ausgebracht wird. Vor allen Dingen bei flüssiger Stahlschlacke, wie sie beim LD-Prozeß anfällt, sind neben zu hohen Eisenoxidwerten relativ niedrige CaO-Werte dafür verantwortlich, daß homogene Klinkerstrukturen mit den geforderten kristallographischen Eigenschaften, wie insbesondere hohen Alit/C<sub>3</sub>S-Werten nicht ohne weiteres erzielt werden können. Dadurch, daß nun derartige eisenoxidhaltige flüssige Schlacken, wie z.B. Stahlwerksschlacke mit Eisenoxidträgern, wie z.B. Eisenerzen und Kalk vermischt werden, werden die entsprechenden kristallographischen Randbedingungen für die Ausbildung von synthetischen Bindemittelzusätzen oder synthetischen hydraulischen Bindemitteln wesentlich verbessert. Die Frühfestigkeit von Zementen hängt im hohen Maße vom Alitgehalt entsprechender Zementklinker ab. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung durch Zusatz von Eisenerzen, basischen Schwacherzen od.dgl. und Kalk zu eisenoxidhaltigen flüssigen Schlacken wird es möglich Zementklinker mit hohen Frühfestigkeitswerten herzustellen. Die Vermischung der flüssigen eisenoxidhaltigen Schlacken mit den genannten Eisenoxidträgern erlaubt es eine Ferritphase auszubilden, und

die Mischschlacke aus eisenoxidhaltigen flüssigen Schlacken und Eisenoxidträgern der eingangs genannten Art wird daher im folgenden in einfacher Weise als Ferritschlacke bezeichnet. Diese Zugabe von Eisenoxid bzw. Eisenoxidträgern führt bei im wesentlichen gleichbleibender Temperatur zu einer starken Verflüssigung bzw. Absenkung der Viskosität, wodurch sich ein in eisenoxidhaltiger flüssiger Schlacke, wie z.B. LD-Schlacke, enthaltener Stahl, welcher in dispergierter Form vorliegt, leicht absetzen läßt und getrennt abziehen läßt. Insgesamt kann auf diese Weise eine flüssige, im wesentlichen stahlfreie Ferritschlacke gebildet werden, welche lediglich in bezug auf CaO untersättigt ist. Eben diese Untersättigung wird durch den Kalkzusatz ausgeglichen, wobei aufgrund der erniedrigten Viskosität das zugegebene CaO homogen in der Schlacke in Form von Calciumferriten und Calciumsilikaten aufgelöst werden kann. Soweit dies erforderlich ist, kann zur Anpassung an die gewünschte Klinkerkomposition an dieser Stelle auch eine Reihe von üblichen Korrekturstoffen, wie z.B. Bauxit, zugegeben werden, wodurch die Schmelzviskosität auch weiter herabgesetzt werden kann.

Dadurch, daß nun in der Folge die Schlacke unter Ausbildung eines Eisenbades und einer Sinterphase unter Verbrennung von Kohlenstoff reduziert wird, gelingt es Ferrit zu Roheisen zu reduzieren und einen Zementklinkersinter zu erhalten, welcher sich durch besonders vorteilhaftes Phasengefüge auszeichnet.

Wenn, wie es einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, so vorgegangen wird, daß die Reduktion bis zu einem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt zwischen 3 und 12 Gew.% geführt wird, wird sichergestellt, daß das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dünnflüssige Schmelzphasen bzw. Kanäle zwischen den festen Klinkermineralien Alit und Belit im Sinter ausbildet, wodurch die reduzierten Eisentröpfchen in das Eisenbad sedimentieren können. Der Mindestanteil von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Klinker ist hiebei vor allen Dingen deshalb notwendig, um die Klinkerphasen im anschließenden Kühlvorgang zu stabilisieren. Das Eisenbad dient hiebei zusätzlich zu den im Eisenbad stattfindenden Vergasungsreaktionen auch als Träger-

und Transportmedium für die entstehenden festen Klinkerstrukturen. Eine direkt mit festem Kohlenstoff ohne Eisenbad durchgeführte Ferritreduktion führt üblicherweise zu praktisch nicht zu beherrschenden Anpackungs- und Austragungsproblemen im Klinkerreaktor. Klinkerphasen selbst haben Schmelzpunkte über 2000°C, die technisch bzw. ökonomisch nicht beherrschbar sind.

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so weitergeführt, daß die Klinker in oxidierender Atmosphäre nachgesintert werden. Eine derartige Nachbearbeitung dient der Entfernung der Eisentröpfchen, wobei dispergiertes Eisen oxidiert wird und vorteilhafter Weise in  $\text{Fe}^{3+}$ -Form in die Klinkerphasen oxidisch eingebunden wird.

Die homogene und dünnflüssige Ferritschlacke, wie sie über dem Eisenbad ausgebildet wird, hat dabei den Vorteil, daß das in dem Eisenbad gebildete Kohlenmonoxid in einfacher Weise durchtreten und abgezogen werden kann. In besonders vorteilhafter Weise wird erfindungsgemäß so vorgegangen, daß einer Konverterschlacke bzw. LD-Schlacke Eisenerz, insbesondere Hämatit in einer Menge von 15 bis 30 Gew.% zugesetzt wird. Eine derartige Hämatitzugabe erlaubt unmittelbar die Ansteuerung der Reduktion auf die geforderten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte und stellt gleichzeitig Sauerstoff für eine direkte Reduktion des im Eisenbad gelösten Kohlenstoffs zur Verfügung. Weiters wird mit einer derartigen Hämatitzugabe das entsprechende Eisenbad im Reduktionsreaktor gewährleistet.

Mit Vorteil wird Kalk in einer Menge von 7 bis 15 Gew.% bezogen auf die Ausgangsschlackenmenge eingesetzt. Kalk in der Form von kalziniertem  $\text{CaCO}_3$ , d.h.  $\text{CaO}$  gleicht die Untersättigung der stahlfreien Ferritschlacke aus, und es werden Calciumferrite und Calciumsilikate ausgebildet. Mit Vorteil kann die Mischung aus flüssiger Einsatzschlacke und Erzen bevor der Kalksatz zugesetzt wird einer Sedimentation unterworfen werden, um auf diese Weise tatsächlich eine weitestgehend stahlfreie Ferritschlacke zu erhalten.

Um eine weitestgehende Homogenisierung nach dem Kalkzusatz zu gewährleisten, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß die Mischung aus Einsatzschlacke, Eisenoxidträgern und Kalk über einen Zeitraum von wenigstens 10' bei einer Temperatur von über 1450°C, vorzugsweise 1500°C zur Homogenisierung gehalten wird, bevor die Ferritschlacke in den Eisenbadreaktor eingebracht wird.

Die erforderliche thermische Energie kann prinzipiell durch direkte oder indirekte Reduktion zur Verfügung gestellt werden. Mit Vorteil wird aber ein kombiniertes Verfahren angewandt, wobei eine besonders günstige Energiebilanz bzw. eine autotherme Verfahrensweise bei gleichzeitig optimalen Bedingungen für die Metall- und die Klinkerherstellung dadurch gewährleistet werden kann, daß die Verbrennung von Kohlenstoff im Reduktionsreaktor sowohl in direkter Reduktion durch Umsetzung mit dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der Ferritschlacke als auch in indirekter Reduktion durch Einblasen von Sauerstoff oder Luft in das Eisenbad unter Ausbildung von CO vorgenommen wird, wobei in vorteilhafter Weise die eingeblasene Luft bzw. Sauerstoffmenge so bemessen wird, daß der Anteil der indirekten Reduktion zwischen 10 und 20 %, insbesondere etwa 15 % und der Anteil an direkter Reduktion 80 bis 90 %, insbesondere etwa 85 % beträgt.

Eine weitere Nutzung der entstandenen Energie kann dadurch erfolgen, daß das im Reduktionsreaktor gebildete Heizgas mit der heißen Klinkerkühler-Abluft nachverbrannt wird, wobei eine derartige Nachverbrennung beispielsweise zum Kalzinieren von  $\text{CaCO}_3$  und zum Vorwärmen von Zusatzstoffen verwendet werden kann.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels sowie eines Flußdiagrammes näher erläutert.

Ausführungsbeispiel:

Ausgegangen wurde von flüssiger LD-Schlacke mit folgender Zusammensetzung:

Komponente	Anteil %
SiO <sub>2</sub>	17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5
CaO	42
MgO	4
MnO	8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
(Fe)met	8

5  
10 Dieser Schlacke wurde 22 % Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zugesetzt, die Badtemperatur lag bei 1600°C. Nach 10-minütigem Verweilen setzten sich 8 % Stahl flüssig ab.

Der dünnflüssigen Schlacke wurde nun 10 % Branntkalk (CaO), bezogen auf die Ausgangsschlackenmenge, zugesetzt, und es wurde 20 Minuten bei 1500°C zur Homogenisierung verweilt. Diese Ferrit-schlackenschmelze wurde nun über dem Eisenbad-Einschmelzvergaser 15 Minuten bei 1500°C reduziert und daraus resultierte ein Sinter mit folgender Zusammensetzung:

20

Komponente	Anteil %
SiO <sub>2</sub>	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2
CaO	58
MgO	4
MnO	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8

25

Dieser Klinker wurde konventionell mit Luft gekühlt.

30

Der erhaltene Klinker wurde auf die Festigkeitsentwicklung mit dem in Fig. 1 dargestellten Resultat geprüft.

35 Daneben zeigt der erhaltene Klinker auch eine ausgesprochen gute Sulfatbeständigkeit.



Ausgehend aus dem oben angeführten Ausführungsbeispiel ergeben sich folgende Stoff- und Energieflußbetrachtungen.

Wie bereits erwähnt, werden 68 % flüssige LD-Schlacke, 10 % CaO und 22 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  miteinander verschmolzen. Nach dem Stahlabstich ergibt sich ein flüssiges Zwischenprodukt mit 33 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Da der entstehende Klinker noch 8 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt aufweisen soll, müssen pro Tonne Ferritschlacke ("Zwischenprodukt") 250 kg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reduziert werden.

Im gesamten System wird mit einem Wärmeverlust durch Abstrahlung, Gasverluste etc. von 50 % gerechnet. Dies entspricht einem Wärmedefizit von 0,9 GJ/t Ferritschlacke (F.S.). Dazu kommt noch der Wärmebedarf von Rohmaterialvorwärmung ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sowie der Kalzination ( $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). Dies bedeutet einen weiteren Wärmebedarf von 0,7 GJ/t Ferritschlacke. Um 250 kg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /t Ferritschlacke zu 175 kg Fe zu reduzieren, müssen bei der direkten Reduktion ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \Rightarrow 3\text{CO}$ ) 0,225 GJ/t Ferritschlacke aufgebracht werden. Der gesamte Wärmebedarf setzt sich also zusammen aus:

Wärmebedarf	GJ/t Ferritschlacke
HSR 5.3-Systemverlust	0,9
Vorwärmung + Kalzination	0,7
Direktreduktion	0,225
Summe Wärmebedarf	1,825 (~435 Kcal/kg)

Es stehen drei grundsätzliche Reduktionsalternativen zur Auswahl, nämlich

1. die vollständige indirekte Reduktion
2. die vollständige direkte Reduktion
3. die direkte und indirekte Reduktion mit Nachverbrennung ("autothermes Verfahren")

### 1. Vollständige, indirekte Reduktion (Vergasung)

Falls das (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) der Ferritschlacke über die Gas-Flüssigphasen-  
5 Reduktion



zu Metalleisen reduziert werden soll, müssen in das Eisenbad  
(= Vergasermedium) 130 kg C sowie 173 kg O<sub>2</sub> (bzw. 825 kg Luft),  
bezogen auf 1 Tonne Ferritschlacke, zugeführt werden. Dies führt  
10 im Eisenbad zu einer Wärme-Entwicklung von 1,44 GJ/t Ferrit-  
schlacke. Dabei entsteht 304 kg Abgas mit 15 % CO<sub>2</sub> und 85 % CO  
(nach der Reduktion!)

Die Wärmebilanz bei dieser Variante stellt sich daher wie folgt  
15 far:

Wärmebedarf	GJ/t Ferritschlacke
Systemverlust	0,9
Vorwärmung	0,7
20 Vergasung	-1,44
Wärmedefizit	0,16

### 2. Vollständige, direkte Reduktion

25 Falls das (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) der Ferritschlacke mit Hilfe von im Eisenbad  
gelöstem Kohlenstoff direkt reduziert werden soll, werden nur  
20 kg C benötigt. Dabei entstehen 47 kg CO (37,6 Nm<sup>3</sup>CO) und es  
werden 0,225 GJ/t Ferritschlacke "Reduktionswärme" benötigt.

30 Die Wärmebilanz bei dieser Variante stellt sich daher wie folgt  
dar:

Wärmebedarf	GJ/t Ferritschlacke
Systemverlust	0,9
Vorwärmung	0,7
35 Reduktion	-0,225
Wärmedefizit	-1,825

### 3. Autothermisches Verfahren (Nachverbrennung)

#### Indirekte Reduktion

5

Wie oben ersichtlich, entsteht ein sehr heizwertreiches Abgas (85 % CO, 304 kg (=Nm<sup>3</sup>)/t Ferritschlacke)!!

10

Falls dieses verbrannt wird, entstehen 2,6 GJ/t und damit weit mehr als im Prozess verbraucht wird.

Tatsächlich müßten nur 16 Nm<sup>3</sup> Abgas verbrannt werden, damit diese Prozess-Variante "autotherm" zu betreiben ist.

15

#### Direkte Reduktion

Wie oben ersichtlich, entsteht ein sehr heizwertreiches Abgas (100 % CO, 37,6 Nm<sup>3</sup>). Falls dieses verbrannt wird, entstehen 0,376 GJ/t Ferritschlacke, was noch immer ein Wärmedefizit von 1,825 - 0,376 = 1,5 GJ/Ferritschlacke bedeutet.

20

Durch Wärmerückgewinnungsmaßnahmen (Klinkerkühler) können 1 GJ/t Ferritschlacke rückgewonnen werden, so daß sich das Wärmedefizit auf ca. 0,5 GJ/t Ferritschlacke ermäßigt. Dieses Wärmedefizit könnte z.B. durch Verfeuerung von z.B. Abfallbrennstoffen ausgeglichen werden.

25

#### Kombiniertes Verfahren

Durch eine Kombination von direkter mit indirekter Reduktion und Nachverbrennung gelingt es, eine echt autotherme Verfahrensweise zu fahren.

30

Bei vollständiger, indirekter Reduktion mit Nachverbrennung entstehen:

35

5

1,44	GJ/t	Vergasungswärme
2,6	GJ/t	Abgas-Verbrennungswärme
1	GJ/t	Kühler-Abwärme
5	GJ/t	Gesamtwärmeangebot

Bei vollständiger, direkter Reduktion mit Nachverbrennung entstehen:

10

-0,225	GJ/t	Reduktionswärme
+0,376	GJ/t	Abgas-Verbrennungswärme
+1	GJ/t	Kühler-Abwärme
1	GJ/t	Gesamtwärmeangebot

15 Diese Gesamtwärme-Angebote müssen mit dem Wärmebedarf verglichen werden:

20

Systemverlust	0,9 GJ/t
Vorwärmung/Kalzination	0,9 GJ/t
Wärmebedarf	1,6 GJ/t

Das vollständig autotherm betriebene Verfahren wird daher mit Vorteil zu 15 % als indirekte Reduktion und zu 85 % als direkte Reduktion mit vollständiger Nachverbrennung betrieben. Die entsprechenden Verbräuche betragen:

30 Die "Nachverbrennung" kann z.B. mit heißer Klinkerkühler-Abluft betrieben werden, siehe auch Verfahrensfließbild.

35 In Fig. 2 ist das Verfahrenskonzept anhand einer schematischen Darstellung einer für die Durchführung des Verfahrens geeigneten Einrichtung näher erläutert. In Fig. 2 ist mit 1 ein Zyklon-Vorwärmeaggregat bezeichnet, über welches ausgetragener Kalkstein von heißem Abgas abgetrennt wird. Das heiße Abgas wird über die Abgasleitung 2 und ein Sauggebläse 3 abgesaugt.

Heißmehl bzw. Branntkalk wird nach entsprechender Vorwärmung aus einem Behälter 4 in einen Ferritreaktor 5 eingebracht. In den Ferritreaktor 5 werden weiters über Zuführungsleitungen 6 flüssige LD-Schlacken und über eine Zuführungsleitung 7 heiße Eisenoxide eingetragen. Die heißen Eisenoxide werden hier einem vorgewärmten Speicher 8 entnommen, wobei auch hier wiederum ein Zyklon-Vorwärmer 1 vorgesehen ist, über welchen Feinstpartikel, wie beispielsweise Walzwerkszunder, aus dem Gasstrom des heißen Abgases abgetrennt werden.

Nach entsprechender Verweilzeit im Ferritreaktor 5 gelangt das flüssige Ferritschlacken-Gemisch in einen Eisenbadreaktor 9. Nach Abgießen der Schlacke kann der im Ferritreaktor sedimentierte Rohstahl gesondert durch Verschwenken des Ferritreaktors ausgetragen werden. Die Ferritschlacke 10 im Inneren des Eisenbadreaktors gelangt in einen Einschmelzvergasungsraum, wo über einem Eisenbad 11 eine Sinterphase 12 ausgebildet wird. In den Raum oberhalb der Sinterphase kann über eine Leitung 13 Heißluft zugeführt werden, um eine Nachverbrennung von gebildetem Kohlenmonoxid zu erzielen. Das heiße Abgas gelangt mit feinen Feststoffen über die Abgasleitung 14 zu dem bereits eingangs erwähnten Zyklon-Vorwärmeaggregat, um in der Folge über die Abgasleitung 2 nach erfolgter Reinigung ausgetragen zu werden.

In das Eisenbad münden schematisch mit 15 angedeutete Lanzen, über welche Kohlenstoff und Sauerstoff eingeblasen werden können, um die entsprechende Reduktion sicherzustellen. Nach Ausbildung der gewünschten Sinterphase kann diese auf einen Kühler 16 ausgetragen werden, wobei die Kühlluft nach erfolgter Kühlung als Heißluft über die Leitung 13 dem Nachverbrennungsraum des Eisenbadreaktors bzw. Einschmelzvergasers zugeführt werden kann. Es wird ein alithaltiger Klinker erzielt, welcher sich durch besonders gute Frühfestigkeitswerte auszeichnet.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Roheisen oder Stahl und Zement-  
5 klinker aus Schlacken, dadurch gekennzeichnet, daß eisenoxidhältige flüssige Schlacken, wie z.B. Stahlwerksschlacke mit Eisenoxidträgern, wie z.B. Eisenerzen, basischen Schwacherzen, Walzwerkszunder oder Hüttenstäuben und Kalk vermischt und die gebildete Ferritschlacke (10) in einem Reduktionsreaktor (9) unter  
10 Ausbildung eines Eisenbades (11) und einer Sinterphase (12) unter Verbrennung von Kohlenstoff reduziert wird, worauf die Sinterphase (12) als Klinker ausgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
15 Reduktion bis zu einem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt zwischen 3 und 12 Gew.% geführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Klinker in oxidierender Atmosphäre nachgesintert werden.  
20
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß einer Konverterschlacke bzw. LD-Schlacke Eisenerz, insbesondere Hämatit in einer Menge von 15 bis 30 Gew.% zugesetzt wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Kalk in einer Menge von 7 bis 15 Gew.% bezogen auf die Ausgangsschlackenmenge eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus flüssiger Einsatzschlacke und  
30 Erzen einer Sedimentation unterworfen wird, bevor der Kalksatz zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus Einsatzschlacke, Eisenoxidträgern und Kalk über einen Zeitraum von wenigstens 10' bei einer Temperatur von über 1450°C, vorzugsweise 1500°C zur Homogenisierung  
35

gehalten wird, bevor die Ferritschlacke (10) in den Eisenbadreaktor (9) eingebracht wird.

5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennung von Kohlenstoff im Reduktionsreaktor (9) sowohl in direkter Reduktion durch Umsetzung mit dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der Ferritschlacke (10) als auch in indirekter Reduktion durch Einblasen von Sauerstoff oder Luft in das Eisenbad unter Ausbildung von CO vorgenommen wird.

10

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die eingeblasene Luft bzw. Sauerstoffmenge so bemessen wird, daß der Anteil der indirekten Reduktion zwischen 10 und 20 %, insbesondere etwa 15 % und der Anteil an direkter Reduktion 80 bis 90 %, insbesondere etwa 85 % beträgt.

15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das im Reduktionsreaktor (9) gebildete Heizgas mit der heißen Klinkerkühler-Abluft nachverbrannt wird.

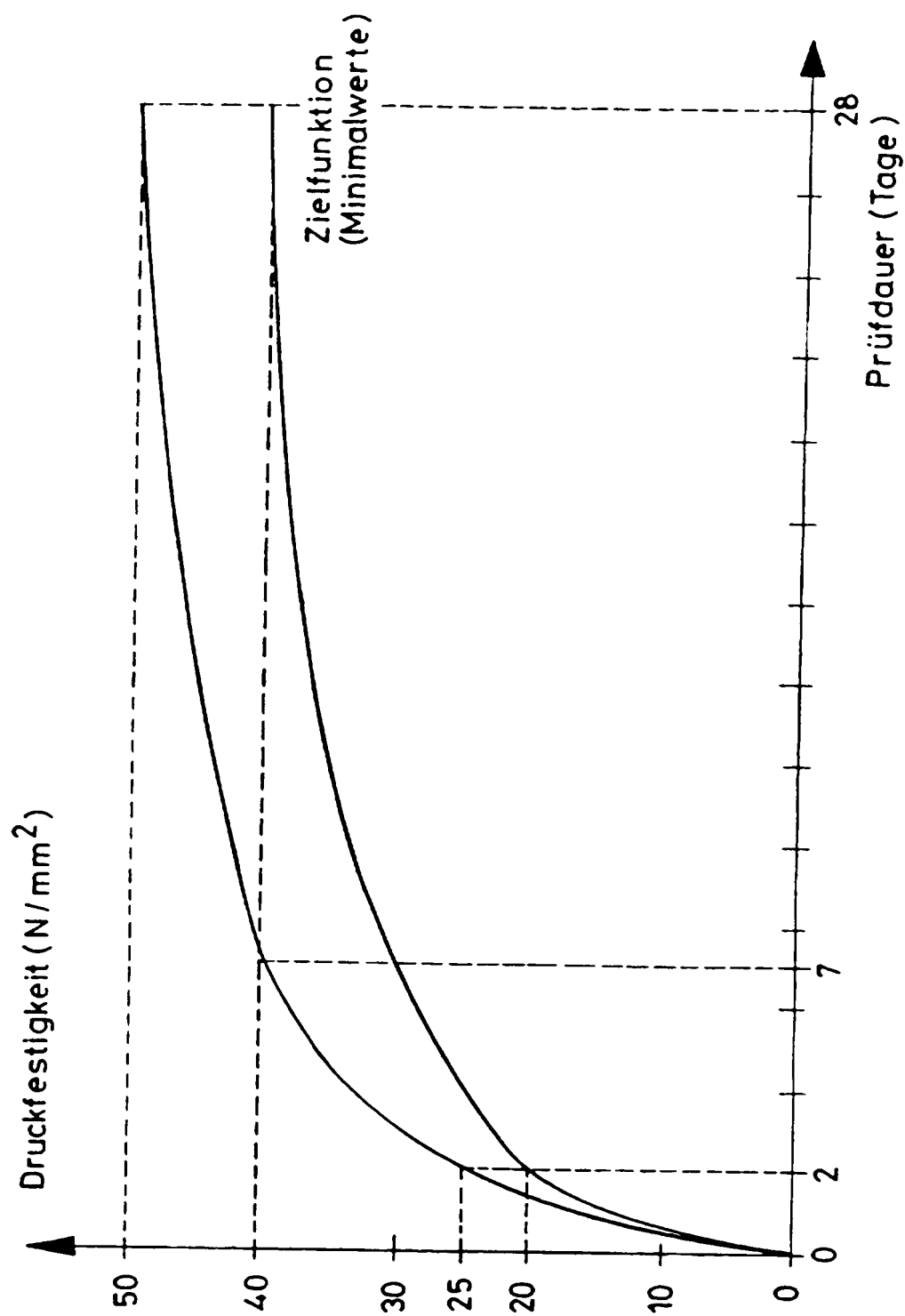


FIG. 1



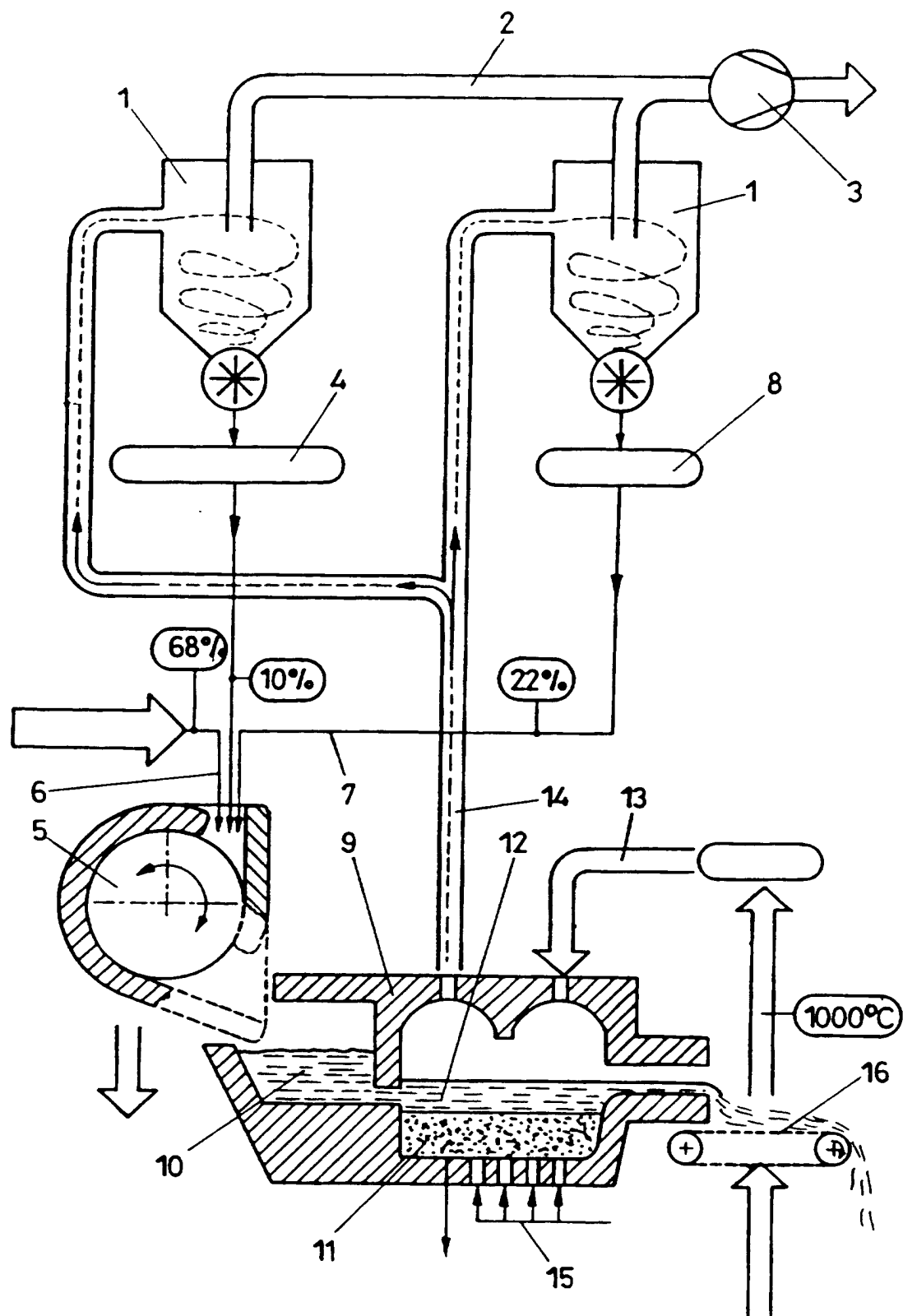


FIG. 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/AT 96/00019

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C21B3/04 C21B11/00 C22B7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C21B C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,922 586 (LUCAS SOFOCLIS MOUSSOULOS) 3 April 1963 see page 2, line 60 - line 85; claims 1-8 ---	1
A	STAHL UND EISEN, vol. 104, no. 16, 13 August 1984, DUSSELDORF,DE, pages 774-778, XP002004305 JACQUES PIRET: "verwertung von ld-schlacke zur erzeugung von portlandzementklinker und roheisen" see page 775, column 2, line 19 - page 776, column 1, line 9 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 1996

Date of mailing of the international search report

07.06.1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 287 (C-375), 30 September 1986 & JP,A,61 104013 (IWATE SEITETSU), 22 May 1986, see abstract ---	1
A	WO,A,94 17214 (HOLDERBANK FINANCIERE GLARUS) 4 August 1994 see claims 1,6-8,11 ---	1
A	DE,A,26 11 889 (FINK FERDINAND) 22 September 1977 see example 2 ---	1
A	BE,C,769 260 (CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES) 29 December 1971 see claims 1,2,7 ---	1
A	US,A,4 396 422 (HIROSHI MATSUNO) 2 August 1983 see claims 1,4,5 ---	1
A	EP,A,0 605 378 (CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES) 6 July 1994 see column 2, line 24 - line 27; examples 1,7,8 ---	1
A	FR,A,2 172 206 (GRANGES AKTIEBOLAG) 28 September 1973 see claims 1,6 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No.

PCT/AT 96/00019

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-922586		NONE	
WO-A-9417214	04-08-94	AU-B- 5875594	15-08-94
		CA-A- 2132733	27-07-94
		CN-A- 1101786	19-04-95
		CZ-A- 9402088	13-09-95
		EP-A- 0632841	11-01-95
		ES-T- 2070110	01-06-95
		HU-A- 67976	29-05-95
		SK-A- 114594	10-05-95
		US-A- 5501721	26-03-96
		ZA-A- 9400522	19-09-94
DE-A-2611889	22-09-77	NONE	
BE-C-769260	03-11-71	NONE	
US-A-4396422	02-08-83	NONE	
EP-A-605378	06-07-94	BE-A- 1006565	18-10-94
FR-A-2172206	28-09-73	AT-B- 327569	10-02-76
		CA-A- 993661	27-07-76
		DE-A- 2307237	23-08-73
		GB-A- 1412486	05-11-75
		JP-A- 49011706	01-02-74

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C21B3/04 C21B11/00 C22B7/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C21B C22B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB,A,922 586 (LUCAS SOFOCLIS MOUSSOULOS) 3.April 1963 siehe Seite 2, Zeile 60 - Zeile 85; Ansprüche 1-8	1
	---	
A	STAHL UND EISEN, Bd. 104, Nr. 16, 13.August 1984, DUSSELDORF,DE, Seiten 774-778, XP002004305 JACQUES PIRET: "verwertung von ld-schlacke zur erzeugung von portlandzementklinker und roheisen" siehe Seite 775, Spalte 2, Zeile 19 - Seite 776, Spalte 1, Zeile 9	1
	---	
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30.Mai 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07.06.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 287 (C-375), 30.September 1986 & JP,A,61 104013 (IWATE SEITETSU), 22.Mai 1986, siehe Zusammenfassung ---	1
A	WO,A,94 17214 (HOLDERBANK FINANCIERE GLARUS) 4.August 1994 siehe Ansprüche 1,6-8,11 ---	1
A	DE,A,26 11 889 (FINK FERDINAND) 22.September 1977 siehe Beispiel 2 ---	1
A	BE,C,769 260 (CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES) 29.Dezember 1971 siehe Ansprüche 1,2,7 ---	1
A	US,A,4 396 422 (HIROSHI MATSUNO) 2.August 1983 siehe Ansprüche 1,4,5 ---	1
A	EP,A,0 605 378 (CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES) 6.Juli 1994 siehe Spalte 2, Zeile 24 - Zeile 27; Beispiele 1,7,8 ---	1
A	FR,A,2 172 206 (GRANGES AKTIEBOLAG) 28.September 1973 siehe Ansprüche 1,6 -----	1

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/AT 96/00019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-922586		KEINE	
WO-A-9417214	04-08-94	AU-B- 5875594	15-08-94
		CA-A- 2132733	27-07-94
		CN-A- 1101786	19-04-95
		CZ-A- 9402088	13-09-95
		EP-A- 0632841	11-01-95
		ES-T- 2070110	01-06-95
		HU-A- 67976	29-05-95
		SK-A- 114594	10-05-95
		US-A- 5501721	26-03-96
		ZA-A- 9400522	19-09-94
DE-A-2611889	22-09-77	KEINE	
BE-C-769260	03-11-71	KEINE	
US-A-4396422	02-08-83	KEINE	
EP-A-605378	06-07-94	BE-A- 1006565	18-10-94
FR-A-2172206	28-09-73	AT-B- 327569	10-02-76
		CA-A- 993661	27-07-76
		DE-A- 2307237	23-08-73
		GB-A- 1412486	05-11-75
		JP-A- 49011706	01-02-74

